



1741

SAH  
#3

7-11-01

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: GEUN SIG CHA ET AL. Docket No.: 01-219  
Serial No.: 09/818,750 Examiner : ~~7-11-01~~  
Filed : March 27, 2001 Art Unit : 1741B 16 2001  
For : PLANAR REFERENCE ELECTRODE

TC 170

900 Chapel Street  
Suite 1201  
New Haven, CT 06510-2802

REQUEST TO ENTER PRIORITY DOCUMENT INTO RECORD

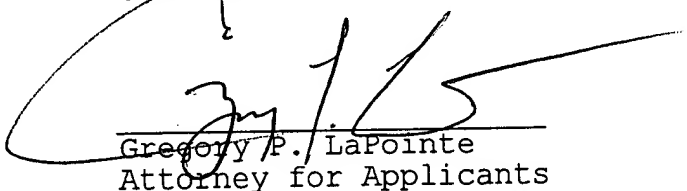
Hon. Commissioner of Patent & Trademark  
United States Patent & Trademark Office  
Washington, DC 20231

Dear Sir:

Please make of record the attached certified copy of Korean  
Patent Application No. KR2000-15470, filed March 27, 2000, the  
priority of which is hereby claimed under the provisions of 35  
U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

GEUN SIG CHA ET AL.

  
Gregory P. LaPointe  
Attorney for Applicants

Area Code - 203  
Telephone - 777-6628  
Telefax - 865-0297

Date: May 10, 2001

I hereby certify that this correspondence is being  
deposited with the United States Postal Service as first  
class mail in an envelope addressed to Commissioner  
of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231

5-10-01  
Janice L. Staton  
Signature  
Date of Signature

BEST AVAILABLE COPY



대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

RECEIVED

MAY 16 2001

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함

1700

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 :  
Application Number

특허출원 2000년 제 15470 호

출원년월일 :  
Date of Application

2000년 03월 27일

출원인 :  
Applicant(s)

차근식



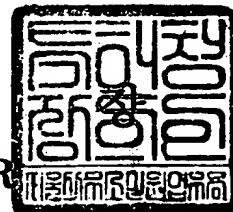
2001 년

03 월

20 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.03.27
【발명의 명칭】	평면형 기준 전극
【발명의 영문명칭】	Planar reference electrode
【출원인】	
【성명】	차근식
【출원인코드】	4-1998-026172-1
【대리인】	
【성명】	이원희
【대리인코드】	9-1998-000385-9
【포괄위임등록번호】	1999-001084-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최강
【성명의 영문표기】	CUI, GANG
【주소】	길림성 연길시 신흥가명취위 19조
【국적】	CN
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유진아
【성명의 영문표기】	Y00, Jina
【주민등록번호】	770703-2057122
【우편번호】	132-791
【주소】	서울특별시 도봉구 창4동 동아청솔아파트 102동 102호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명】	차근식
【출원인코드】	4-1998-026172-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종수
【성명의 영문표기】	LEE, Joung Su
【주민등록번호】	740406-1025311

**【우편번호】** 136-120  
**【주소】** 서울특별시 성북구 상월곡동 50-1, 4/1  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 남학현  
**【성명의 영문표기】** NAM, Hakhyun  
**【주민등록번호】** 590907-1055113  
**【우편번호】** 142-063  
**【주소】** 서울특별시 강북구 번3동 133-1 한양아파트 101동 206호,  
**【국적】** KR  
**【심사청구】** 청구  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이원희 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 20 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 36 면 36,000 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 9 항 397,000 원  
**【합계】** 462,000 원  
**【감면사유】** 개인 (70%감면)  
**【감면후 수수료】** 138,600 원  
**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 평면형 기준 전극에 관한 것으로서, 구체적으로 기판 (4); 전극 연결부 (1); 전극 물질 (3); 절연막 (2); 내부 기준 용액 (5); 계면 (7 또는 9); 및 보호막 (6, 8 또는 9)으로 구성되는 평면형 기준 전극에 있어서, 계면 (7 또는 9)은 면사, 유리 섬유, 질산 섬유소, 초산 섬유소, 거름종이 등의 다공성 물질; 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막 (membrane); 또는 모세관 형태로 구성되는 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극에 관한 것이며, 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 전위가 안정하고 활성화 시간이 빠르며 전위차법 및 전압전류법 측정에 모두 사용할 수 있을 뿐만 아니라 평면형 전극계에 적합하도록 소형화가 가능하고 저렴하며 대량생산이 가능한 장점을 갖는다.

## 【대표도】

도 1b

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

평면형 기준 전극 {Planar reference electrode}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1a 는 계면이 다공성 물질 또는 모세관 형태로 구성된 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 정면도이고,

도 1b 는 도 1a의 단면도이고,

도 1c 는 도 1a의 ㄱ-ㄱ' 면의 단면도이고,

도 1d 는 도 1a의 ㄴ-ㄴ' 면의 단면도이고,

도 1e 는 도 1a의 ㄷ-ㄷ' 면의 단면도이고,

도 2a 는 계면이 다공성 고분자 막으로 구성된 발명에 의한 평면형 기준 전극의 정면도이고,

도 2b 는 도 2a의 단면도이고,

도 2c 는 도 2a의 ㄱ-ㄱ' 면의 단면도이고,

도 2d 는 도 2a의 ㄴ-ㄴ' 면의 단면도이고,

도 2e 는 도 2a의 ㄷ-ㄷ' 면의 단면도이고,

도 3 은 은/염화은 전극의 염화 이온에 대한 전위차법 감응 곡선을 나타낸 그래프이고,

a : 폴리에스테르 기판 위의 은/염화은 전극

b : 폴리카보네이트 기판 위의 은/염화은 전극

도 4 는 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 pH에 대한 감응 그래프이고,

a : 실시예 1의 평면형 기준 전극 (계면 : 면사, 내부 기준 용액 : 포화 염화 나트륨 98.5% 글리세롤 용액)

b : 실시예 4의 평면형 기준 전극 (계면 : 모세관 형태, 내부 기준 용액 : 85% 글리세롤 용액 : 3 M 염화 칼륨 용액 = 2:1 (부피비)의 용액)

c : 실시예 6의 평면형 기준 전극 (계면 : 모세관 형태, 내부 기준 용액 : 염화 칼륨이 포화된 액체 폴)

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극 (계면 : 질산 섬유소 막, 내부 기준 용액 : 0.2 M 염화 칼슘 ( $\text{CaCl}_2$ )이 녹아 있는 2 M 염화 칼륨 용액으로 제조된 PVP (polyvinyl pyrrolidone) 고분자 수화겔)

도 5 는 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 염화 이온에 대한 감응 그래프이고,

a : 실시예 1의 평면형 기준 전극

b : 실시예 4의 평면형 기준 전극

c : 실시예 6의 평면형 기준 전극

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극

도 6 은 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 활성화 시간을 나타낸 그래프이고,

a : 실시예 1의 평면형 기준 전극

b : 실시예 4의 평면형 기준 전극

c : 실시예 6의 평면형 기준 전극

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극

도 7 은 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 시간에 대한 안정성 (전위 변화)을 나타낸 그래프이고,

a : 실시예 1의 평면형 기준 전극

b : 실시예 4의 평면형 기준 전극

c : 실시예 6의 평면형 기준 전극

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극

도 8 은 염다리를 갖는 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극을 각각 기준 전극으로 사용한 경우, 은/염화은 작동 전극의 염화 이온에 대한 감응성을 나타낸 그래프이고,

a : 재래형 기준 전극 (Orion<sup>R</sup>)

b : 실시예 1의 평면형 기준 전극



c : 실시예 2의 평면형 기준 전극 (계면 : 유리 섬유, 내부 기준 용액 : 포화 염화 나트륨 98.5% 글리세롤 용액)

d : 실시예 3의 평면형 기준 전극 (계면 : 질산 섬유소, 내부 기준 용액 : 포화 염화 나트륨 98.5% 글리세롤 용액)

e : 실시예 4의 평면형 기준 전극

f : 실시예 6의 평면형 기준 전극

g : 실시예 8의 평면형 기준 전극

도 9 는 염다리를 갖는 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극을 각각 기준 전극으로 사용한 경우, 수소 이온 선택성 고체형 작동 전극의 수소 이온에 대한 감응성을 나타낸 그래프이고,

a : 재래형 기준 전극 (Orion<sup>R</sup>)

b : 실시예 4의 평면형 기준 전극

c : 실시예 6의 평면형 기준 전극

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극

도 10 은 염다리를 갖는 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극을 각각 기준 전극으로 사용한 경우, 나트륨 이온 선택성 고체형 작동 전극의 나트륨 이온에 대한 감응성을 나타낸 그래프이고,

a : 재래형 기준 전극 (Orion<sup>R</sup>)

b : 실시예 4의 평면형 기준 전극

c : 실시예 6의 평면형 기준 전극

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극

도 11 은 염다리를 갖는 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극을 각각 기준 전극으로 사용한 경우, 칼륨 이온 선택성 고체형 작동 전극의 칼륨 이온에 대한 감응성을 나타낸 그래프이고,

a : 재래형 기준 전극 (Orion<sup>R</sup>)

b : 실시예 5의 평면형 기준 전극 (계면 : 모세관 형태, 내부 기준 용액 : 포화 질산은 85% 글리세롤 용액)

c : 실시예 7의 평면형 기준 전극 (계면 : 모세관 형태, 내부 기준 용액 : 포화 질산은 액체 풀)

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극

도 12 는 본 발명의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우, 요소 및 암모늄 이온 선택성 고체형 작동 전극의 요소 및 암모늄 이온에 대한 감응성을 나타낸 그래프이고,

a : 실시예 4의 평면형 기준 전극을 사용한 경우 요소에 대한 감응 곡선

b : 실시예 4의 평면형 기준 전극을 사용한 경우 암모늄 이온에 대한 감응 곡선

c : 실시예 8의 평면형 기준 전극을 사용한 경우 요소에 대한 감응 곡선

d : 실시예 8의 평면형 기준 전극을 사용한 경우 암모늄 이온에 대한 감응 곡선

도 13 은 본 발명에 의한 평면형 기준 전극과 포화 칼로멜 전극을 각각 기준 전극을 사용한 경우, 탄소 전극의 페로시아나이드 순환 전압 전류 곡선을 나타낸 그래프이다.

a : 실시예 4의 평면형 기준 전극

b : 재래형 포화 칼로멜 기준 전극 (saturated calomel electrode)

\* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1 : 전극 연결부 5 : 내부 기준 용액

2 : 절연체 6, 8 : 보호막

3 : 전극 물질 7 : 계면

4 : 기판 9 : 다공성 고분자 막 (계면 및 보호막)

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<70> 본 발명은 평면형 기준 전극에 관한 것으로서, 구체적으로 기판 (4); 전극 연결부 (1); 전극 물질 (3); 절연막 (2); 내부 기준 용액 (5); 계면 (7 또는 9); 및 보호막 (6, 8 또는 9)으로 구성되는 평면형 기준 전극에 있어서, 계면 (7 또는 9)은 면사, 유리 섬유

유, 질산 섬유소, 초산 섬유소, 거름종이 등의 다공성 물질; 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막 (membrane); 또는 모세관 형태로 구성되는 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<71> 임상, 수질 및 공업 분석 분야에서 액체 시료 중에 있는 전해질 및 기타 물질을 측정하기 위한 방법으로는 전위차법 (potentiometry) 또는 전압 전류법 (voltammetry)과 같은 전기화학적 방법이 보편적으로 이용되고 있다. 그러나 전기화학적 방법으로 임상, 수질 및 공업 시료를 분석하는데 있어서는 시료를 채취한 후 이동 중에 시료가 오염되거나 측정 시간이 지연되어 시료가 변질되는 문제점이 있으며, 따라서 이러한 오차 발생의 문제를 해결하기 위해서는 측정의 현장 현시성 (point-of-care)이 이루어져야 한다. 더욱이 혈액과 같은 임상 시료를 다루는 의료용 분석기의 경우에는 상기와 같은 1차적인 문제 뿐만 아니라 환자의 충격을 최소화하기 위해 극소량의 혈액만을 채취할 필요가 있으며 검사의 보편화를 위해서 분석 기기의 가격을 낮출 필요가 있다. 이와 같은 조건을 모두 만족시키기 위해서는 측정 장비의 소형화, 휴대화 및 저렴화가 이루어져야 한다.

<72> 전기화학적 방법에 의한 분석 기기를 소형화하기 위해서는 무엇보다도 전극계의 소형화가 선행되어야 하며 이것이 전체 측정기 소형화의 가장 핵심이 되는 부분이다. 전극계는 보통 기준 전극과 작동 전극으로 구성되는데, 전극계의 구성 요소 중 작동 전극의 소형화에 대한 연구는 비교적 활발히 진행되어 이미 실현성을 갖는 여러 가지 다양한 구조의 작동 전극이 개발되었다. 반면 기준 전극의 소형화에 대한 연구는 상대적으로

부진하여, 기준 전극의 크기가 전기화학적 방법에 의한 분석 기기 전체의 소형화에 가장 큰 장애 요인이 되고 있다.

- <73> 한편 전위차법 전극계는 시료 중 측정하고자 하는 물질에 대해 민감하게 감응하는 작동 전극과 그 물질에 대해 감응하지 않고 일정한 전위를 유지하는 기준 전극의 2전극 계로 구성되어 있다. 이때 작동 전극의 절대 전위값은 측정할 수 없으며 항상 일정한 전위를 나타내는 기준 전극에 대한 상대값, 즉 전위차만을 측정할 수 있다.
- <74> 또한 전압전류법 전극계는 일반적으로 작동 전극, 보조 전극 및 기준 전극의 3전극 계로 구성된다. 전압전류법 전극계에서는 작동 전극 전위의 미세한 변화에 의해서도 전체 측정 결과에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에 작동 전극의 전위가 일정하게 유지되어야 하며, 이러한 작동 전극의 안정적인 전위값은 기준 전극을 통해 유지될 수 있다.
- <75> 이와 같이 전기화학적 측정에 있어 주변 환경에 관계 없이 전위를 일정하게 유지하는 기준 전극을 제공하는 것이 중요하며, 이 외에도 기준 전극은 네른스트 (Nernst)식에 가역적인 반응을 따르고 순간 전류가 흐른 후에도 곧 최초의 평형 전위로 회복되어야 한다. 또한 은/염화은과 같은 난용성 금속염계에서는 기준 전극이 전해질에 용해되지 않아야 한다. 이와 함께 측정의 현장 현시성을 제공하기 위해서는 전극의 활성화 시간이 짧아야 하며 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 재현성이 뛰어나야 한다.
- <76> 상기와 같은 이상적인 기준 전극의 조건을 갖춘, 즉 전기화학적 측정에 적합한 평면형 소형 기준 전극을 개발하기 위한 연구 중 하나로서, 스크린 프린팅 (screen

printing)법으로 코팅된 은/염화은 층 위에 염화 칼륨이 녹아 있는 낮은 녹는점을 갖는 유리 반죽 (glass paste) 층 또는 염화 칼륨이 녹아 있는 열경화성실리콘 고분자 반죽 (silicone polymer paste) 층을 올리고 그 위에 방수 효과를 가진 고분자 절연 반죽 (polymer insulating paste)을 올려 제작한 기준 전극이 보고된 바 있다 (Cranny, A. W. J.; Atkinson, J. K. *Meas. Sci. Technol.* 1998, 9, 1557-1565). 고분자 절연 반죽을 올릴 때에는 염화 칼륨이 녹아 있는 반죽 층이 수용액에 노출되어질 수 있도록 절연 반죽 층 내에 작은 수화 (hydration) 구멍을 형성해야 한다. 그러나 상기 기준 전극은 작동 및 보관상의 전극 수명은 긴 반면 수화 시간 (안정화 시간)이 1시간 이상으로 길고 전위가 불안정한 단점이 있었다.

<77>        또 다른 소형 기준 전극의 예로서 염화은과 같은 난용성 금속염 위에 수화 겔 (hydrogel) 형태의 내부 기준 용액이 있고, 시료 용액과 접할 수 있는 작은 창, 즉 계면 (junction)을 제외하고는 이들 수화 겔을 고분자 보호막으로 막아 주는 구조로 되어 있는 기준 전극이 보고된 바 있다 (Potter, W.; Dumschat, C.; Cammann, K. *Anal. Chem.* 1995, 67, 4586-4588). 이 때 겔 상태의 내부 기준 용액에는 염화 칼륨 등과 같은 염이 포화된 상태로 포함되어 있어 난용성 금속염 전극의 전위를 일정하게 유지시켜 준다. 그러나 상기 기준 전극은 전위 변화가 발생하기 전의 수 분에서 수십 분 동안은 일정한 전위를 유지하여 기준 전극으로서의 역할을 수행할 수 있으나, 포화된 염이 계면을 통해서 빠져나가기 때문에 결국에는 내부의 염 농도를 변화시키게 되고, 따라서 난용성 금속염 전극의 전위를 변화시키게 된다. 또한 전극의 정상적인 작동을 위한 수화 겔의 활성화 시간, 즉 수화 겔이 시료 중의 수분을 흡수하여 안정화되는데 걸리는 시간이 수 분으로 비교적 긴 편이고, 계면을 형성하는 작은 창이 제작상의 부정확성이나 시료 중의

부유 물질 등의 이물질에 의해 자주 막히는 문제점을 지니고 있다. 더욱이 이러한 이상 현상에 의한 기준 전극의 정상 유무는 측정 전에는 미리 파악할 수 없기 때문에 측정값의 신뢰도를 떨어뜨리는 단점을 지닌다.

<78>     또 다른 소형 기준 전극의 예로서 과염소산 (perchlorate) 이온 선택성 전기장 효과 트랜지스터 (ion selective field effect transistor; ISFET)를 기반으로 하는 기준 전기장 효과 트랜지스터 (reference field effect transistor; REFET) 및 내부 기준 전해질인 플루오르화 칼슘과의 확산 효과를 줄일 수 있는 고분자 막을 가지는 플루오르화 ISFET (fluoride ISFET)를 기반으로 하는 REFET가 보고된 바 있다 (Potter W.; Dumschat, C.; Cammann K. *Anal. Chem.* 1995, 67, 4586-4588). 그러나 과염소산 ISFET을 기반으로 한 REFET은 전극의 소형화가 쉬운 반면 고농도의 전해질에 대해서 감응을 보이며 REFET 자체의 높은 저항 때문에 전압전류법 측정에는 사용할 수 없다는 단점이 있다. 또한 ISFET을 기반으로 한 기준 전극인 REFET은 ISFET 자체의 불안정성 때문에 전위 흐름 현상이 필연적으로 발생하게 된다. 또한 플루오르화 ISFET을 기반으로 하는 REFET의 경우에도 시료 속의 플루오르화 이온과 칼슘 이온의 농도에 의해서 REFET이 영향을 받으며, 플루오르화 칼슘 용액의 낮은 용해도로 인한 내부 전해질과 시료 사이 계면에서의 접촉 전위에 의해서도 REFET가 영향을 받는 단점이 있다.

<79>     이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하여 이상적인 평면형 기준 전극을 개발하기 위해 노력한 결과, 기준 전극의 계면을 면사, 유리 섬유, 질산 섬유소, 초산 섬유소, 거름종이 등의 다공성 물질; 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막; 또는 모세관 형태로 구성하고 내부 기준 용액을 점도성 물질로 제조함으로써 기준 전극의 전위가 안정

하고 활성화 시간이 빠르며 전위차법 및 전압전류법 측정에 상기 기준 전극을 사용할 수 있을 뿐만 아니라 평면형 전극계에 적합하도록 소형화가 가능하며 대량 생산이 가능하다는 것을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<80> 본 발명의 목적은 평면형 기준 전극을 제공하는 것이다.

<81> 구체적으로 본 발명의 목적은 평면형 전극계에 적합하도록 소형화가 가능하고 대량 생산이 가능할 뿐만 아니라 전위차법 및 전압전류법 측정에 모두 사용할 수 있는 평면형 기준 전극을 제공하는 것이다.

<82> 또한 본 발명의 목적은 상기 평면형 기준 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<83> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 기판 (4); 전극 연결부 (1); 전극 물질 (3); 절연막 (2); 내부 기준 용액 (5); 계면 (7 또는 9); 및 보호막 (6, 8 또는 9)으로 구성되는 평면형 기준 전극에 있어서, 계면 (7 또는 9)은 면사, 유리 섬유, 질산 섬유소, 초산 섬유소, 거름종이 등의 다공성 물질; 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막 (membrane); 또는 모세관 형태로 구성되는 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극을 제공한다.

<84> 도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 2a, 2b, 2c, 2d 및 2e에 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 일례를 도면으로서 나타내었다. 도 1a, 1b, 1c, 1d 및 1e는 계면이 다공성 물질 또



는 모세관 형태로 구성된 평면형 기준 전극의 일례를 나타낸 것이고, 도 2a, 2b, 2c, 2d 및 2e는 계면이 다공성 고분자 막으로 구성된 평면형 기준 전극의 일례를 나타낸 것이다. 도 2a, 2b, 2c, 2d 및 2e에서 볼 수 있는 바와 같이, 계면이 다공성 고분자 막으로 구성된 경우에는 다공성 고분자 막이 계면으로서의 역할 뿐만 아니라 그 자체가 보호막으로서의 역할도 담당하므로 따로 보호막을 씌워 주지 않아도 된다.

<85> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<86> 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 계면이 면사, 유리 섬유, 질산 섬유소, 초산 섬유소, 거름종이 등의 다공성 물질; 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막; 또는 모세관 형태로 구성되는 것이 특징이다.

<87> 계면은 시료 용액과 내부 기준 용액 사이에 이온이 이동되는 통로의 역할을 하며 두 용액 사이를 전기적으로 연결시킨다. 반면 계면을 통해서 시료 용액이 내부 기준 용액 쪽으로 또는 내부 기준 용액이 시료 용액 쪽으로 이동하여 시료 용액이나 내부 기준 용액을 오염시켜서는 안 된다. 본 발명에서는 다공성 물질, 다공성 고분자 막 또는 모세관 형태로 계면을 구성하여, 상기와 같은 역할을 하는 계면의 특성이 향상되도록 하였다. 계면이 모세관 형태로 구성될 경우 계면의 재질은 문제가 되지 않으며 계면 물질에 미세한 관을 뚫어 모세관 형태의 계면을 형성하고, 이 미세관, 즉 모세관을 통해 이온들이 이동하게 된다. 이 때 모세관 형태의 계면이 제 역할을 하기 위해서는 모세관으로서의 역할을 수행해야 하므로, 계면 형성 물질의 두께가 너무 얇아서는 안되고 적당히 두꺼워야 한다. 모세관의 지름에 따라 그 두께는 달라질 수 있으며, 바람직하기로는 약 6 mm 정도이다.

<88> 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 상기와 같은 구조 및 재질로 이루어진 계면을 사용함으로써 전극의 활성화 시간이 빨라지고 전극의 안정성이 향상되었다. 특히, 다공성 고분자 막으로 구성된 계면을 갖는 기준 전극은 기존의 다른 고분자 막을 포함하는 기준 전극에 비해 수화 시간이 월등히 빠르다는 장점이 있으며, 이 때 다공성 고분자로 질산 섬유소를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 모세관 형태의 계면을 갖는 기준 전극은 계면을 수화시킬 필요가 없어 활성화 시간이 빠르고 계면의 구조가 단순하므로 전극의 제작이 간편하다.

<89> 내부 기준 용액 (5)은 전해질이 포함된, 85~99 중량%의 글리세롤 수용액; 1~10 중량%의 아가 수용액; 액체 폴; 또는 수용성 고분자를 이용한 수화젤로 이루어진다.

<90> 본 발명에서 내부 기준 용액으로 사용하고 있는 물질은 고농도의 전해질을 포함하고 있는 점도가 있는 용액이거나 수용성 고분자로서, 상기와 같이 점도성 물질로 내부 기준 용액을 제조함으로써 기준 전극의 계면을 통해 내부 기준 용액이 빠르게 유출되어 시료 용액이 오염되는 것을 방지할 수 있다.

<91> 특히, 내부 기준 용액이 수화젤인 경우에는 일정 농도의 염화 칼슘 ( $\text{CaCl}_2$ )과 같은 흡습성이 강한 물질을 첨가함으로써 기준 전극의 활성화 시간을 효과적으로 단축할 수 있다. 수화젤을 형성하는 수용성 고분자로는 폴리비닐 피롤리돈 (PVP, poly(vinyl pyrrolidone))을 사용하는 것이 바람직하며, 수용성 고분자를 유기 용매에 녹인 후 건조시켜 수화젤을 제조할 수 있다.

<92> 내부 기준 용액에 포함되는 전해질로는, 전극 물질이 은인 경우에는 질산은 또는

과염소산은, 전극 물질이 은/염화은인 경우에는 염화 칼륨 또는 염화 나트륨, 전극 물질이 수은/산화수은인 경우에는 수산화나트륨 또는 수산화 칼륨을, 포화시키거나 일정 농도로 포함시키는 것이 바람직하다.

<93> 기판 (4)은 알루미나, 유리판 또는 열안정성이 우수한 플라스틱을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 폴리에스테르 (polyester)나 폴리카보네이트 (polycarbonate)를 사용한다.

<94> 특히 폴리카보네이트는 고온 경화에 강하고, 질산 섬유소 막과의 접착력이 우수하여 특히 본 발명에 의한 기준 전극의 기판으로 사용하기에 유용하다.

<95> 보호막 (6, 8 또는 9)은 폴리에스테르를 포함하는 플라스틱 물질이나 질산 섬유소 (cellulose nitrate)와 같은 다공성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다.

<96> 특히 폴리에스테르는 폴리비닐클로라이드 (poly(vinyl chloride); PVC)에 비하여 열안정성이 우수하기 때문에 고온 경화가 필요한 고전도성 반죽 (paste)의 스크린 프린팅에 유리하다. 또한 폴리에스테르의 이온 선택성 막과의 접착력은 PVC에 비해 약간 떨어지지만 전극 보관 수명은 PVC보다 우수한 특성을 가진다.

<97> 질산 섬유소와 같은 다공성 고분자는 미셀 (micelle) 구조를 갖는 셀룰로즈 계열의 물질로서 자체적으로 일정한 다공성과 친수성의 물성을 가지고 있어, 본 발명에 의한 기준 전극의 보호막으로 사용할 경우 보호막의 역할과 동시에 고분자 막 형태의 계면으로도 사용할 수 있다는 장점이 있다.

<98> 전극 물질 (3)은 은 (Ag), 팔라듐, 구리, 백금 등의 금속층으로 구성될 수 있으며, 또는 은/염화은, 수은/산화수은 등과 같이 금속층/난용성 금속층으로 구성될 수도 있다. 또한 전극의 수명을 증가시키기 위해 순수 은을 사용하는 대신 팔라듐 1~5 중량%를 포함한 은 또는 나피온 (Nafion)을 코팅한 은을 사용할 수도 있다. 본 발명에서는 스크린 프린팅 기술을 이용하여 기판 위에 상기 전극 물질을 쉽게 형성할 수 있다.

<99> 절연막 (2)은 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1)를 시료로부터 분리하는 역할을 하며, 따라서 절연막 (2)으로는 전도성이 없는 물질이 사용된다. 절연막 (2)은 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3)층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1) 위에 형성된다.

<100> 전극 연결부 (1)는 기준 전극과 외부의 전기적 측정 장치를 전기적으로 연결해 주는 역할을 하며, 전도성 있는 물질이면 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 스크린 프린팅법에 의해 은 (Ag)을 사용하여 전극 연결부 (1)를 형성할 수 있다.

<101> 한편 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 전위차법 측정을 위해 사용할 때에는 계면의 위치를 작동 전극과의 거리가 멀도록 하고, 전압전류법 측정을 위해 사용할 때는 계면의 위치를 작동 전극과의 거리가 가깝도록 하는 것이 바람직하다.

- <102> 전위차법 전극계에서는 기준 전극에 있는 내부 기준 용액이 계면을 따라 흘러나올 경우 시료 용액이 오염되는데, 이 때 계면과 작동 전극과의 거리가 가까우면 오염된 시료 용액으로 인해 작동 전극의 측정 오차가 커지게 된다.
- <103> 전압전류법 전극계에서는 계면과 작동 전극의 거리가 너무 멀면 시료의 저항 (R)과 전류 (I)에 의해 발생하는 전압 ( $V=IR$ )에 의해 측정 오차가 커지게 된다.
- <104> 또한 본 발명에서는 상기 평면형 기준 전극의 제조방법을 제공한다.
- <105> 구체적으로 평면형 기준 전극의 계면이 다공성 물질 또는 모세관 형태로 구성되는 경우, 상기 제조방법은
- <106> 1) 기판 (4) 위에 전극 연결부 (1)를 형성하는 단계 (단계 1);
- <107> 2) 기판 (4) 위에 전극 물질 (3)을 스크린 프린팅 (screen printing)법으로 형성하는 단계 (단계 2);
- <108> 3) 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1)를 시료로부터 분리하기 위해, 절연막 (2) 층을 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1) 위에 스크린 프린팅법으로 형성하는 단계 (단계 3);
- <109> 4) 선택적으로 전극 물질 (3)이 금속층/난용성 금속층으로 이루어지는 경우, 금속층 위에 난용성 금속층을 형성하는 단계 (단계 4);
- <110> 5) 계면과 내부 기준 용액이 담길 공간을 포함하는 보호막 층 (8)을 형성하는 단계 (단계 5);

- <111> 6) 상기 보호막 층 (8) 내부의 영역에 내부 기준 용액 (5)을 넣는 단계 (단계 6);  
 및
- <112> 7) 보호막 (6)을 형성하는 단계 (단계 7)
- <113> 로 이루어진다.
- <114> 상기 단계 6에서 내부 기준 용액 (5)은 계면 (7)이 형성되어 있는 상기 보호막 층 (8) 내부의 영역에 넣고, 보호막 (6)으로 내부 기준 용액과 시료 용액의 직접적인 접촉을 막는다.
- <115> 평면형 기준 전극의 계면이 다공성 고분자 막으로 구성되는 경우, 상기 제조방법은
- <116> 1) 기관 (4) 위에 전극 연결부 (1)를 형성하는 단계 (단계 1);
- <117> 2) 기관 (4) 위에 전극 물질 (3)을 스크린 프린팅법 형성하는 단계 (단계 2);
- <118> 3) 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1)를 시료로부터 분리하기 위해, 절연막 (2) 층을 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1) 위에 스크린 프린팅법으로 형성하는 단계 (단계 3);
- <119> 4) 선택적으로 전극 물질 (3)이 금속층/난용성 금속층으로 이루어지는 경우, 금속층 위에 난용성 금속층을 형성하는 단계 (단계 4);
- <120> 5) 고농도의 전해질을 포함하는 수용성 고분자를 이용한 수화겔 층 (5)을 형성하는 단계 (단계 5); 및
- <121> 6) 상기 수화겔 층 (5) 위에 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 보호막 (9)을

형성하는 단계 (단계 6)

<122> 로 이루어진다.

<123> 상기 단계 6에서는 다공성 고분자 보호막 (9)이 수화겔 층 (내부 기준 용액, 5)을 모두 포함할 수 있도록 하여 수화겔 층과 시료 용액의 직접적인 접촉을 막는다.

<124> 평면 구조를 가지는 전위차법 또는 전압전류법 전극계의 구성에 있어서, 스크린 프린팅과 같은 미소 제작 기술은 경제적이고, 재현성 및 감응성이 우수한 일회용 전기화학 센서를 구축하는데 용이하다. 이러한 스크린 프린팅은 인쇄시 스퀴지 (squeegee)의 움직임에 따라 수행된다. 스크린의 개방된 패턴에 대하여 스퀴지로 일정한 힘을 가하면서 이동하면 잉크 또는 반죽 등을 특정 기질 위에 패턴대로 도입할 수 있다. 본 발명에서는 기준 전극의 전극 물질 및 절연체를 스크린 프린팅하여 평면형 스트립 (strip) 센서를 구축한다.

<125> 한편 전극 물질이 금속층/난용성 금속층으로 구성되는 경우에는 스크린 프린팅법으로 금속층을 형성한 후 별도의 공정에 의해 난용성 금속층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 전극 물질 (3)이 금속인 은 (Ag)과 난용성 금속인 염화은 (AgCl)으로 이루어지는 경우, 일정 농도의 염화철 또는  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  수용액에 수분 동안 넣어 화학 반응에 의해 난용성 금속층을 올릴 수 있으며 또는 염산 등과 같이 염화 이온 ( $\text{Cl}^-$ )을 포함하는 수용액에 넣고 수분 동안 일정 전류 (예를 들어  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ )를 걸어 주어 전기화학적 방법에 의해 난용성 금속층을 올릴 수도 있다.

<126> 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 용액 중의 염화 이온, 나트륨 이온, pH 변화에 대하여 비감응성을 보이고, 활성화 시간이 수초 이내로 빠르며, 4000초 이상까지 안정한 전위값을 나타낸다. 또한 본 발명의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용했을 때 염화 이온, 수소 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등에 대한 작동 전극의 감응성이 우수하여, 본 발명의 평면형 기준 전극은 종래의 염다리가 있는 재래형 기준 전극과 동일한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 종래의 기준 전극을 대체하여 사용할 수 있으며, 특히 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 소형화 및 대량 생산이 가능하다는 장점을 갖는다.

<127> 더욱이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 요소 및 암모늄 이온을 감지하기 위한 전극계의 기준 전극으로도 적합하므로, 보다 다양한 범위의 분석 물질 측정 장치에 기준 전극으로서 사용될 수 있다.

<128> 또한 상기 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용하여 얻은 페로시아나이드의 순환 전압전류 곡선은 종래의 포화 칼로멜 전극을 기준 전극으로 사용한 것과 유사하므로, 본 발명의 평면형 기준 전극은 전위차법 전극계 뿐만 아니라 전압전류법 전극계에서도 기준 전극으로 사용할 수 있다.

<129> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다.

<130> 단 하기 실시예는 발명을 예시하는 것으로 본 발명의 내용이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.



<131> <실시에 1> 평면형 기준 전극의 제조 1

<132> . 계면 물질로서 다공성 물질인 면사를 사용하여 하기와 같은 방법에 의해 평면형 기준 전극을 제조하였다.

<133> 먼저 전극의 크기에 맞게 자른 폴리에스테르 기판 (4) 위에 전극 물질 (3) 부분과 전극 연결부 (1) 부분에 은 (Ag) 페이스트를 사용한 통상의 스크린 프린팅 방법으로 은 금속층을 형성하였다. 다음으로는 전극 물질 (3) 층 중 시료와 반응할 부분을 제외한 영역과 전극 연결부 (1) 중 외부 전기적 측정 장치와 연결할 부분을 제외한 나머지 전극 물질 (3) 및 전극 연결부 (1) 부분 위에 전도성 없는 절연 반죽을 이용하여 통상의 스크린 프린팅법으로 절연막 (2)을 형성하였다. 상기 단계까지 형성된 전극의 전극 물질 (3) 부분을 농도 0.0175 M의 염화철 용액에 20~30분 동안 넣어 두어 상기 전극 물질 (3)인 은 (Ag) 금속층 위에 난용성 금속층인 AgCl층을 형성하였다.

<134> 폴리에스테르를 전극 물질의 감응 부위를 포함할 수 있는 크기로 잘라 내부 기준 용액을 담기 위한 직경 6 mm인 원 형태의 구멍을 만들고, 그 구멍의 한쪽부터 바깥쪽 경계까지 계면 물질이 들어갈 7 mm의 직선 통로를 만들었다. 계면 물질로는 다공성 물질인 면사를 사용하였으며, 상기 폴리에스테르에 형성된 직선 통로에 채워 주었다. 이렇게 제조된 폴리에스테르층 (8)은 그 양쪽 면에 양면 테입으로 접착력을 준 후 한쪽을 기판 (4) 위에 붙였다.

<135> 한편 98.5 중량%의 글리세롤 수용액을 제조하고 여기에 전해질로서 염화 칼륨 (KCl)을 포화될 때까지 첨가하여 내부 기준 용액 (5)을 제조하였다. 상기 폴리에스테르

층 (8)의 구멍 안에 이 내부 기준 용액 (5)  $3\mu\text{l}$ 를 넣었다. 끝으로 시료 용액과 내부 기준 용액 (5)을 분리하기 위해 접착력이 있는 폴리에스테르층 (8)의 접착력이 있는 나머지 한 쪽 면에 같은 넓이의 폴리에스테르 보호막 (6)를 붙여, 평면형 고체 전극을 완성하였다 (도 1 참조).

<136> <실시예 2> 평면형 기준 전극의 제조 2

<137> 계면 물질로서 면사 대신에 다공성 물질인 유리 섬유 (Whatman international Ltd., Maidstone, England)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법에 의해 평면형 기준 전극을 제조하였다.

<138> <실시예 3> 평면형 기준 전극의 제조 3

<139> 계면 물질로서 면사 대신에 다공성 물질인 질산 섬유소 (cellulose nitrate) (Whatman international Ltd., Maidstone, England)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법에 의해 평면형 기준 전극을 제조하였다.

<140> <실시예 4> 평면형 기준 전극의 제조 4

<141> 모세관 형태의 계면을 갖는 평면형 기준 전극을 하기와 같이 제조하였다.

<142> 실시예 1과 같은 방법으로 폴리에스테르 기판 위에 금속층과 난용성 금속층으로 이루어진 전극 물질, 전극 연결부 및 절연막을 형성하였다.

<143> 폴리에스테르를 전극 물질의 감응 부위를 포함하는 크기로 잘라 내부 기준 용액을

담기 위한 직경 6 mm인 원 형태의 구멍을 만들고, 그 구멍의 한쪽부터 바깥쪽 경계까지 길이 7 mm의 직선의 미세한 관을 한 개 만들어 어떠한 계면 물질도 모세관에 존재하지 않게 한다. 이렇게 제조된 폴리에스테르층 (8)은 그 양쪽 면에 양면 테입으로 접착력을 준 후 한쪽을 기판 (4) 위에 붙였다.

<144> 85 중량%의 글리세롤 수용액 및 3 M 염화 칼륨 수용액을 만들고, 이 두 용을 2:1 (부피비)로 섞어 내부 기준 용액 (5)을 제조하였다. 상기 폴리에스테르층 (8)의 구멍 안에 이 내부 기준 용액 (5) 3  $\mu$ l를 넣었다. 끝으로 시료 용액과 내부 기준 용액(5)을 분리하기 위해 접착력이 있는 폴리에스테르층 (8)의 접착력이 있는 나머지 한 쪽 면에 같은 넓이의 폴리에스테르 보호막 (6)를 붙여, 평면형 고체 전극을 완성하였다 (도 1 참조).

<145> <실시예 5> 평면형 기준 전극의 제조 5

<146> 전극 물질로서 은/염화은 대신 은 (Ag)만을 사용하고 내부 기준 용액으로서 질산은 ( $\text{AgNO}_3$ )이 포화된 85 중량% 글리세롤 수용액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 같은 방법에 의해 모세관 형태의 계면을 갖는 평면형 기준 전극을 제조하였다.

<147> <실시예 6> 평면형 기준 전극의 제조 6

<148> 내부 기준 용액으로 염화 칼륨이 포화 된 액체 풀을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 같은 방법에 의해 모세관 형태의 계면을 갖는 평면형 기준 전극을 제조하였다.

<149> <실시에 7> 평면형 기준 전극의 제조 7

<150> 전극 물질로서 은/염화은 대신 은 (Ag)만을 사용하고 내부 기준 용액으로서 질산은 ( $\text{AgNO}_3$ )이 포화된 액체 풀을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4과 같은 방법에 의해 모세관 형태의 계면을 갖는 평면형 기준 전극을 제조하였다.

<151> <실시에 8> 평면형 기준 전극의 제조 8

<152> 다공성 고분자 막의 계면을 갖는 평면형 기준 전극을 하기와 같이 제조하였다.

<153> 실시예 1과 같은 방법으로 폴리카보네이트 기판 위에 금속층과 난용성 금속층으로 이루어진 전극 물질, 전극 연결부 및 절연막을 형성하였다.

<154> 수용성 고분자인 PVP (poly(vinyl pyrrolidone))가 2 wt% 녹아 있는 2 M KCl 용액을 제조하였다. 이 용액에 농도 0.2 M이 되도록 염화 칼슘을 녹였다. 공기 압출형 디스펜서를 사용하여 전극 물질 위에 상기 용액을 기준 전극 감응 부위에  $5\ \mu\text{l}$  올리고 전극을  $60\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 30분 정도 건조시켜, 은/염화은 전극 물질 위에 고농도의 전해질을 포함하는 수화겔층을 형성하였다.

<155> 다공성 고분자인 NC (nitro cellulose) 90 mg을 유기 용매인 THF

(tetrahydrofuran)  $1000\ \mu\text{l}$ 에 녹였다. 이 용액을 공기 압출형 디스펜서를 사용하여 상기 수화겔층 위에 올리고  $60\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 30분 정도 건조시켰다. 유기 용매인 THF가 완전히 증발된 후 수화겔층 위에 다공성 고분자 보호막이 형성되었으며, 특히 수화겔층이 측정 용액에 직접 노출되지 않도록 다공성 고분자 보호막이 수화겔층을 완전히 덮는

형태가 되도록 하였다.

<156>      상기와 같은 과정에 의해 은/염화은 전극 물질 위에 고농도의 전해질이 포함되어 있는 수화겔층과 다공성 고분자 보호막인 질산 섬유소 막이 형성된 평면형 기준 전극을 완성하였다 (도 2 참조).

<157>      상기 실시예 1~실시예 8에서 제조된 평면형 기준 전극의 구성 성분 및 계면 형태를 하기 표 1에 나타내었다.

<158>      【표 1】

평면형 기준 전극의 구성

실시예	전극 물질	계면 형태	계면 물질	내부 기준 용액	기판/보호막
1	은/ 염화은	다공성	면사	KCl로 포화된, 98.5중량% 글리세롤 수용액	폴리에스테르
2	은/ 염화은	다공성	유리 섬유	KCl로 포화된, 98.5중량% 글리세롤 수용액	폴리에스테르
3	은/ 염화은	다공성	질산 섬유소	KCl로 포화된, 98.5중량% 글리세롤 수용액	폴리에스테르
4	은/ 염화은	모세관	없음	85중량% 글리세롤 수용 액 : 3M KCl 수용액 = 2:1 (부피비)	폴리에스테르
5	은	모세관	없음	AgNO <sub>3</sub> 로 포화된 85중량% 글리세롤 수용액	폴리에스테르
6	은/ 염화은	모세관	없음	KCl로 포화된 액체 풀	폴리에스테르
7	은	모세관	없음	AgNO <sub>3</sub> 로 포화된 액체 풀	폴리에스테르
8	은/염화은	다공성 고분자 막	질산 섬유소 막	2 wt.% PVP, 0.2M CaCl <sub>2</sub> , 2M KCl 수용액으로 된 수화겔	폴리카보네이트/ 질산 섬유소 막

<159> <실험예 1> 평면형 기준 전극의 전극 물질인 은/염화은의 전기화학적 성능 실험 - 염화

## 이온에 대한 감응성

<160> 실시예 1~4, 6 및 8에서 제조된 본 발명의 평면형 기준 전극의 전극 물질인 은/염화은이 염화 이온에 대해 기준 전극으로서 적합한 감응성을 나타내는지 알아보기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<161> 이 때 기준 전극으로는 염다리가 구비된 채래형 기준 전극인 오리온 (Orion<sup>R</sup>) 이중 접합 기준 전극 (은/염화은 전극) 90-20 (미국 오리온사)을 사용하였고 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 지시 전극 (작동 전극)으로 하였다. 전위차법 전극계는 작동 전극 (본 발명에 의한 평면형 기준 전극), 기준 전극 및 이들 사이의 전위차를 측정할 수 있는 볼트미터로 구성되었다. 작동 전극과 기준 전극 간의 전위차 값은 통상적인 고-임피던스 입력 16-채널 A/D 컨버터가 장착된 전위차 측정기로 측정하였다.

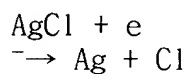
<162> 본 발명의 은/염화은으로 이루어진 전극을 작동 전극으로 하여, 이 작동 전극과 상기 기준 전극을  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M 염화 나트륨 용액에 담귀 염화 이온에 대한 전위차를 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<163> 도 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1~4 및 6에서 제조된 폴리에스테르 기판 위에 형성된 은/염화은으로 이루어진 전극 물질은 염화 이온에 대한 감응 기울기가 53.03 mV/dec로 나타났고, 실시예 8에서 제조된 폴리카보네이트 기판 위에 형성된 은/염화은으로 이루어진 전극 물질은 염화 이온에 대한 감응 기울기가 54.6 mV/dec 으로 나타났다.

<164> 한편 염화 나트륨 용액 속의 염화 이온과 은/염화은 전극 물질 사이에서는 하기 반응식 1과 같은 반응이 일어나면서 하기 수학식 1과 같은 전극 전위 E가 발생한다.

<165>

## 【반응식 1】



## &lt;166&gt; 【수학식 1】

$$E = E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-}$$

&lt;167&gt; E : 전위

<168>  $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$  : Ag/AgCl의 표준 전위

&lt;169&gt; R : 기체 상수

&lt;170&gt; T : 절대 온도

&lt;171&gt; F : 패러데이 상수

<172>  $a_{\text{Cl}^-}$  :  $\text{Cl}^-$ 의 활성도 (activity)

<173> 시료 속의 염화 이온의 농도를  $\log a_{\text{Cl}^-}$ 의 수치로 환산하고, 이 농도에서의 전위값을 그래프로 도시해 보면 네른스트 (Nernst) 식에 따라 기울기 59.16 mV/dec의 직선이 나타나게 된다. 따라서 은/염화은 전극 물질이 염화 나트륨 용액과의 반응에서 53.03 mV/dec과 54.60 mV/dec 이라는 염화 이온 감응 기울기를 나타낸 것은 은/염화은 전극 물질의 염화 이온에 대한 감응성이 우수하다는 것을 의미한다. 즉, 기준 전극의 전극 물질과 내부 기준 용액 사이에서 전위값이 안정적으로 유지될 수 있는 것이다. 따라서 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 전극 물질인 은/염화은의 염화 이온에 대한 감응성이

기준 전극으로서 적합함을 알 수 있다.

<174> <실험예 2> 평면형 기준 전극의 전기화학적 성능 실험 - pH에 대한 감응성

<175> 본 발명의 평면형 기준 전극이 기준 전극으로 사용되기 위해서는 분석 대상 용액의 pH 변화에 대해 감응하지 않아야 한다. 따라서 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 pH 변화에 대한 감응성을 알아보기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<176> 작동 전극으로서 상기 실시예에서 제조된 평면형 기준 전극을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실험예 1과 동일한 전극계에 시료 용액의 pH를 측정하기 위한 pH전극을 추가하여 실험을 실시하였다. 시료 용액으로 넓은 범위에서 완충 작용을 할 수 있는 보편 완충 용액 (buffer solution) [10 mM  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 6.7 mM citric acid, 11.4 mM boric acid]을 제조하고 여기에 NaOH 수용액을 첨가해 적정하면서 전위차 변화와 시료 용액의 pH를 동시에 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

<177> 도 4에서 볼 수 있듯이, 다공성 물질을 이용한 계면을 갖는 평면형 기준 전극은 pH 3~12에서 비감응성을 나타내었다 (도 4의 a 참조). 다공성 물질을 계면 물질로 사용한 실시예 1~3은 모두 유사한 실험 결과를 나타내었다. 또한 모세관 타입의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 4, 6; 도 4의 b, c)과 다공성 고분자 막의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 8; 도 4의 d)도 모두 pH 3~12에서 비감응성을 나타내었다.

<178> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 용액의 pH에 대해 감응하지 않으며, 따라서 기준 전극으로서 적합한 전기화학적 특성을 갖는 것을 확인하였다.



<179> <실험예 3> 평면형 기준 전극의 전기화학적 성능 실험 - 염화 나트륨에 대한 감응성

<180> 본 발명의 평면형 기준 전극이 기준 전극으로 사용되기 위해서는 분석 대상이 되는 염화 나트륨에 대해 감응하지 않아야 한다. 따라서 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 염화 나트륨에 대한 감응성을 알아보기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<181> 작동 전극으로서 상기 실시예에서 제조된 평면형 기준 전극을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실험예 1과 동일한 실험 방법으로 실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

<182> 도 5에서 볼 수 있듯이, 다공성 물질을 이용한 계면을 갖는 평면형 기준 전극은 염화 나트륨의 농도  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M에서 비감응성을 나타내었다 (도 5의 a 참조). 다공성 물질을 계면 물질로 사용한 실시예 1~3은 유사한 실험 결과를 나타내었으며, 이러한 유사성은 하기 모든 실험에서도 동일하게 나타났다. 또한 모세관 타입의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 4, 6; 도 5의 b, c)과 다공성 고분자 막의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 8; 도 5의 d)도 모두 염화 나트륨의 농도  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M에서 비감응성을 나타내었다.

<183> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 염화 나트륨에 대해 감응하지 않으며, 따라서 기준 전극으로서 적합한 전기화학적 특성을 갖는 것을 확인하였다.

<184> <실험예 4> 평면형 기준 전극의 전기화학적 성능 실험 - 활성화 시간

<185> 본 발명의 평면형 기준 전극의 활성화 시간을 알아보기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

- <186>       상기 실험예 1과 동일한 전극계 구성을 사용해 pH가 7.4로 고정된 0.002 M Tris-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 완충 용액에 실시예의 기준 전극을 담귀 전극의 활성화 시간을 측정하였다.
- <187>       도 6에서 볼 수 있듯이, 다공성 물질을 이용한 계면을 갖는 평면형 기준 전극은 활성화 시간이 10초 내로 나타났다 (도 6의 a 참조). 다공성 물질을 계면 물질로 사용한 실시예 1~3은 유사한 실험 결과를 나타내었다. 또한 모세관 타입의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 4, 6; 도 6의 b, c)과 다공성 고분자 막의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 8; 도 6의 d) 역시 수초 이내의 활성화 시간을 나타내었다.
- <188>       이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 활성화 시간이 수초 이내로서 매우 짧기 때문에, 특히 실험실 안이 아닌 산업 현장에서 사용하는데 더욱 유용하다.
- <189> <실험예 5> 평면형 기준 전극의 전기화학적 성능 실험 - 안정성
- <190>       본 발명의 평면형 기준 전극의 전기화학적 특성이 장시간 동안 안정적으로 유지되는지 알아보기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.
- <191>       상기 실험예 1과 동일한 전극계 구성을 사용해 pH가 7.4로 고정된 0.002 M Tris-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 완충 용액에 실시예의 기준 전극을 담그고 4000초 이상 전위차의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- <192>       도 7에서 볼 수 있듯이, 다공성 물질을 이용한 계면을 갖는 평면형 기준 전극은 4000초 이상 전위가 안정적으로 유지되었다 (도 7의 a 참조). 다공성 물질을 계면 물질로 사용한 실시예 1~3의 전극은 모두 유사한 실험 결과를 나타내었다. 또한 모세관 타입의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 4, 6; 도 7의 b, c)과 다공성 고분자 막의

계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시에 8)도 역시 4000초 이상 전위가 일정하게 유지되었다 (도 7의 d 참조).

<193> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 장시간 동안 전위가 일정하게 유지되므로 기준 전극으로서 적합하며, 특히 측정의 신뢰성을 확보할 수 있는 장점이 있다.

<194> <실험예 6> 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극의 성능 비교 실험 - 염화이온에 대한 감응성

<195> 종래의 재래형 기준 전극과 비교하여 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 갖는 기준 전극으로서의 성능을 비교하기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<196> 전위차법 전극계는 작동 전극 (통상의 은/염화은 전극), 기준 전극 (본 발명에 의한 평면형 기준 전극 및 종래의 재래형 전극) 및 이들 사이의 전위차를 측정할 수 있는 볼트미터로 구성되었다. 종래의 재래형 전극으로는 염다리가 구비된 재래형 기준 전극인 오리온 (Orion<sup>R</sup>) 이중 접합 기준 전극 (은/염화은 전극) 90-20 (미국 오리온사)을 사용하였다. 표준 용액으로  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M의 염화 나트륨 수용액을 사용해 염화 이온에 대한 감응성을 측정하였으며, 그 결과를 도 8 및 하기 표 2에 나타내었다.

<197>

【표 2】

염화 이온에 대한 감응성

기준 전극	작동 전극의 염화 이온에 대한 감응성 (mV/dec)
비교예 (종래의 기준 전극)	53.02
실시예 1	54.88
실시예 2	54.13
실시예 3	53.39
실시예 4	59.20
실시예 6	54.61
실시예 8	52.79

<198> 도 8 및 표 2에서 볼 수 있듯이, 재래형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우 은/염화은 작동 전극의 염화 이온에 대한 감응 기울기는 53.02 mV/dec로 나타났다 (도 8의 a 참조). 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용했을 경우에는, 실시예 1, 2, 3, 4, 6 및 8의 기준 전극에서 감응 기울기가 각각 54.88 mV/dec (실시예 1, 도 8의 b 참조), 54.13 mV/dec (실시예 2, 도 8의 c 참조), 53.39 mV/dec (실시예 3, 도 8의 d 참조), 59.20 mV/dec (실시예 4, 도 8의 e 참조), 54.61 mV/dec (실시예 6, 도 8의 f 참조), 52.79 mV/dec (실시예 8, 도 8의 g 참조)로 나타났다.

<199> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 이용할 경우 염다리가 구비된 재래형 기준 전극을 사용할 경우와 마찬가지로, 작동 전극이 염화 이온에 대한 우수한 감응성을 나타내므로, 염화 이온 측정에 있어 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 재래형 기준 전극과 동일한 우수한 특성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 이후 실험들은 특별한 언급이 없는 한 제작이 간편한 모세관 타입의 계면을 갖는 평면형 기준 전극 (실시예 4, 6)과 다공성 고분자 막을 계면으로 이용한 평면형 기준 전극 (실시예

8)을 사용하여 실시하였다.

<200> <실험예 7> 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극의 성능 비교 실험 - 수소 이온 (pH)에 대한 감응성

<201> 종래의 재래형 기준 전극과 비교하여 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 갖는 기준 전극으로서의 성능을 비교하기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<202> 용액의 pH, 즉 수소 이온에 감응하기 위한 수소 이온 선택성 막의 이온 선택성 물질로 트리도데실아민 (tridodecylamine, TDDA)을 사용하고 그 외의 나머지 조성은 일반적인 이온 선택성 막의 조성과 똑같이 하여 수소 이온 선택성 막을 제작하여 수소 이온 선택성 고체형 작동 전극으로 사용하였다. 40%의 수산화 나트륨 표준 용액을 11.4 mM 붕산 (boric acid), 6.7 mM 구연산 (citric acid), 10 mM 인산 이수소나트륨 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )의 조성을 가진 보편 완충 용액에 첨가하여 pH 감응을 위한 표준 용액을 제조하였다. 상기와 같은 수소 이온 선택성 고체형 작동 전극과 표준 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 6과 같은 전극계 구성으로 실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

<203> 도 9에서 볼 수 있듯이, 재래형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우 수소 이온에 대한 감응 기울기는 53.59 mV/dec로 나타났다 (도 9의 a 참조). 본 발명에 의한 실시예 4의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우에는 54.23 mV/dec (도 9의 b 참조), 실시예 6의 평면형 기준 전극을 사용한 경우에는 58.10 mV/dec (도 9의 c 참조), 실시예 8의 평면형 기준 전극을 사용한 경우에는 57.58 mV/dec (도 9의 d 참조)로 나타나 재래형 기준 전극과 유사하였다.

<204> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 이용할 경우 염다리가 구비된 재래형 기준 전극을 사용할 경우와 마찬가지로 작동 전극이 pH에 대한 우수한 감응성을 나타내므로, 수소 이온 (pH) 측정에 있어 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 재래형 기준 전극과 동일한 우수한 특성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

<205> <실험예 8> 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극의 성능 비교 실험 - 나트륨 이온에 대한 감응성

<206> 종래의 재래형 기준 전극과 비교하여 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 갖는 기준 전극으로서의 성능을 비교하기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<207> 이온 선택성 물질로 4-3차 부틸칼렉스(4)아렌 (4-tertbutylcalix(4)arene)을 사용하고 그 외의 나머지 조성은 일반적인 이온 선택성 막의 조성과 똑같이 하여 나트륨 이온 선택성 막을 제작하여, 나트륨 이온 선택성 고체형 작동 전극으로 사용하였다. 또한  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M의 염화 나트륨 용액을 나트륨 이온 감응을 위한 표준 용액으로 사용하였다. 상기와 같은 나트륨 이온 선택성 고체형 작동 전극과 표준 용액을 사용한 것을 제외

하고는 상기 실험에 6과 같은 전극계 구성으로 실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

<208> 도 10에서 볼 수 있듯이, 재래형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우 나트륨 이온에 대한 감응 기울기는 57.18 mV/dec로 나타났다 (도 10의 a 참조). 본 발명에 의한 실시예 4의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우에는 59.72 mV/dec (도 10의 b 참조), 실시예 6의 평면형 기준 전극을 사용한 경우에는 57.28 mV/dec (도 10의 c 참조,) 실시예 8의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우에는 56.21 mV/dec (도 10의 d 참조)로 나타나, 재래형 기준 전극과 유사하였다.

<209> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 이용하여 나트륨 이온에 대하여 측정된 전위차 값은 염다리가 구비된 재래형 기준 전극으로 측정된 전위차 값과 대등하여, 나트륨 이온 측정에 있어서 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 재래형 기준 전극과 동일한 특성을 지니고 있음을 알 수 있었다.

<210> <실험예 9> 재래형 기준 전극과 본 발명의 평면형 기준 전극의 성능 비교 실험 - 칼륨 이온에 대한 감응성

<211> 종래의 재래형 기준 전극과 비교하여 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 갖는 기준 전극으로서의 성능을 비교하기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<212> 이온 선택성 물질로 발리노마이신 (valinomycin)을 사용하고 그 외의 나머지 조성은 일반적인 이온 선택성 막의 조성과 똑같이 하여 칼륨 이온 선택성 막을 제작하여 칼륨 이온 선택성 고체형 작동 전극으로 사용하였다. 또한  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M의 염화 칼륨 용액

을 제조하여 칼륨 이온 감응을 위한 표준 용액으로 사용하였다.

<213> 한편 본 발명의 평면형 기준 전극의 내부 기준 용액에 포함된 칼륨 이온에 대해서 작동 전극이 감응하는 것을 방지하기 위하여, 내부 기준 용액으로는 포화 질산은 85% 클리세롤 수용액 또는 포화 질산은 액체 폴을 사용하고 전극 물질로는 은을 사용하여 제작한 실시예 5 및 실시예 7의 평면형 기준 전극과, 계면이 전해질을 포함하고 있는 수화겔층을 충분히 덮은 형태인 다공성 고분자 막으로 되어 있어 내부 기준 용액으로 인한 시료의 오염이 적은 실시예 8의 기준 전극으로 사용하였다. 상기와 같은 칼륨 이온 선택성 고체형 작동 전극과 표준 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 6과 같은 전극계 구성으로 실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

<214> 도 11에서 볼 수 있듯이, 재래형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우 칼륨 이온에 대한 감응 기울기는 57.04 mV/dec로 나타났다 (도 11의 a 참조). 본 발명에 의한 실시예 5의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우에는 55.10 mV/dec (도 11의 b 참조), 실시예 7의 평면형 기준 전극을 사용한 경우에는 55.74 mV/dec (도 11의 c 참조), 실시예 8의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우에는 56.70 mV/dec (도 11의 d 참조)로 나타나, 재래형 기준 전극과 유사하였다.

<215> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 이용하여 칼륨 이온에 대하여 측정된 전위차 값은 염다리가 구비된 재래형 기준 전극으로 측정된 전위차 값과 대등하여, 칼륨 이온 측정에 있어서 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 재래형 기준 전극과 동일한 특성을 지니고 있음을 알 수 있었다.



<216> <실험예 10> 요소 및 암모늄 이온에 대한 감응성

<217> 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 사용할 경우, 작동 전극의 요소 및 암모늄 이온에 대한 감응성 정도를 알아보기 위하여 하기 실험을 실시하였다.

<218> 암모늄 이온에 대한 감응을 위한 이온 선택성 물질로 노낙틴 (nonactin)을 사용하고 그 외의 나머지 조성은 일반적인 이온 선택성 막의 조성과 똑같이 하여 암모늄 감응성 막을 제작하여 암모늄 이온 감응 선택성 작동 전극으로 사용하였고, 그 막 위에 친수성 폴리우레탄 (hydrophilic polyurethane) 20 mg과 우레아제 (urease) 100 유닛 (unit)가 혼합된 막을 올려서 요소 측정을 위한 작동 전극을 제작하였다. 표준 용액으로는 각각  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M의 요소 용액과  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  M의 암모늄 용액을 제조하였다. 상기 와 같은 요소 측정을 위한 작동 전극을 제작하고 요소와 암모늄 표준 용액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실험예 4와 같은 전극계 구성으로 실시예 4의 평면형 기준 전극과 실시예 8의 평면형 기준 전극을 사용하여 실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

<219> 도 12에서 볼 수 있듯이, 실시예 4의 평면형 기준 전극을 사용하였을 경우에는 요소에 대한 감응 기울기가 56.2 mV/dec (도 12의 a 참조), 암모늄 이온에 대한 감응 기울기가 55.6 mV/dec (도 12의 b 참조)로 나타났으며, 실시예 8의 평면형 기준 전극을 사용하였을 경우에는 요소에 대한 감응 기울기가 57.90 mV/dec (도 12의 c 참조), 57.70 mV/dec (도 12의 d 참조)로 나타나 본 발명에 의한 평면형 기준 전극이 요소 측정에 있어서도 기준 전극으로서 적합함을 알 수 있었다.

<220> <실험예 11> 페로시아나이드의 순환 전압 전류 곡선

<221> 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 전압전류법 전극계에서도 사용할 수 있는지 알아보기 위하여, 본 발명의 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우 얻어지는 탄소 전극의 페로시아나이드의 순환 전압 전류 곡선을 하기와 같이 측정하였다.

<222> 전압전류법 전극계는 작동 전극, 보조 전극, 기준 전극 및 전류 또는 전하량을 측정할 수 있는 일정 전위기 (potentiostat)로 구성되었다. 기준 전극으로는 본 발명에 의한 실시예 4의 평면형 기준 전극과 비교를 위해 재래형 포화 칼로멜 전극을 각각 사용하였으며, 작동 전극으로는 탄소 반죽 전극을, 또한 보조 전극으로는 백금 전극을 사용하였다. 작동 전극과 기준 전극 간의 전위차 값은 통상적인 고-임피던스 입력 16-채널 A/D 컨버터가 장착된 전위차 측정기로 측정하였다. 상기 3전극계의 전극을 1 mM  $K_3Fe(CN)_6$  용액에 담귀  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{2-}$  산화-환원 쌍에 의한 순환 전류 전압 곡선을 측정하였으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

<223> 도 13에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용한 경우, 산화 피크 전위값과 환원 피크 전위값의 차이가 65 mV로 나타났다 (도 13의 a 참조). 한편 재래형 포화 칼로멜 전극을 기준 전극으로 사용한 경우에도 산화 피크 전위값과 환원 피크 전위값의 차이가 65 mV (도 13의 b 참조)로서 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 값과 일치했다.

<224> 또한 최대 산화 전류와 최대 환원 전류도 두 가지 서로 다른 기준 전극을 사용한 경우 모두 일치했다. 다만 본 발명에 의한 평면형 기준 전극을 기준 전극으로 사용하여 페로시아나이드 이온의 순환 전류 전압 곡선을 측정한 경우, 최대 산화 피크의 전위값과

최대 환원 피크의 전위값이 포화 칼로멜 전극을 기준 전극으로 사용한 경우의 값에 비해 약 20 mV 정도 양의 방향으로 이동하였다. 그러나 이러한 차이는 칼로멜 전극과 본 발명에서 사용한 기준 전극의 산화 환원쌍 차이에서 나타나는 것이므로, 두 가지 기준 전극의 기능성과는 무관하다.

<225> 이와 같이 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 전압전류법 전극계에서도 종래의 칼로멜 기준 전극과 대등한 성능을 나타내므로, 전압전류법 전극계에서도 기준 전극으로 사용될 수 있다.

#### 【발명의 효과】

<226> 이상에서 살펴 본 바와 같이, 본 발명에 의한 평면형 기준 전극은 계면을 면사, 유리 섬유, 질산 섬유소, 초산 섬유소, 거름종이 등의 다공성 물질; 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막; 또는 모세관 형태로 구성함으로써 전극의 전위가 장시간 동안 안정적으로 유지되고 활성화 시간이 빠르며 측정값의 재현성이 뛰어나다. 또한 본 발명의 평면형 기준 전극은 종래의 염다리를 갖는 재래형 기준 전극에 비하여 구조가 단순하여 소형화가 가능하고 제조가 용이하게 때문에 제작 비용이 저렴하고 대량생산이 가능한 장점이 있으며, 전위차법 및 전압전류법 측정에 모두 사용할 수 있다. 더욱이 분석하고자 하는 물질에 따라서 작동 전극에 적합하도록 기준 전극의 전극 물질과 내부 기준 용액을 다양하게 변화시켜 제조함으로써 본 발명에 의한 평면형 기준 전극의 적용 범위를 확장시킬 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

기판 (4); 전극 연결부 (1); 전극 물질 (3); 절연막 (2); 내부 기준 용액 (5); 계면 (7 또는 9); 및 보호막 (6, 8 또는 9)으로 구성되는 평면형 기준 전극에 있어서, 계면 (7 또는 9)은 면사 (cotton thread), 유리 섬유, 질산 섬유소 (cellulose nitrate), 초산 섬유소 (cellulose acetate), 거름종이 등의 다공성 물질; 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막 (membrane); 또는 모세관 형태로 구성되는 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 막은 질산 섬유소를 이용한 다공성 고분자 막인 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 기판 (4)은 알루미늄, 유리판 또는 폴리에스테르 (polyester)와 폴리카보네이트 (polycarbonate)를 포함하는 플라스틱 물질인 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 전극 물질 (3)은 은 (Ag), 팔라듐, 구리, 백금, 은/염화은, 수

은/산화수은, 팔라듐 1~5 중량%를 포함하는 은 및 나피온 (Nafion)을 코팅한 은을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극.

#### 【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 내부 기준 용액 (5)은 전해질이 포함된, 85~99 중량%의 글리세롤 수용액; 1~10 중량%의 아가 (agar) 수용액; 액체 폴; 또는 흡습성 물질이 녹아 있는 수용성 고분자로 이루어진 수화겔 (hydrogel)인 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극.

#### 【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 전해질은, 전극 물질이 은인 경우에는 질산은 또는 과염소산은, 전극 물질이 은/염화은인 경우에는 염화칼륨 또는 염화나트륨, 전극 물질이 수은/산화수은인 경우에는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극.

#### 【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 보호막 (6, 8 또는 9)은 폴리에스테르를 포함하는 플라스틱 물질 또는 다공성 고분자 막인 것을 특징으로 하는 평면형 기준 전극.

#### 【청구항 8】

1) 기판 (4) 위에 전극 연결부 (1)를 형성하는 단계 (단계 1);

- 2) 기판 (4) 위에 전극 물질 (3)을 스크린 프린팅법으로 형성하는 단계 (단계 2);
- 3) 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1)를 시료로부터 분리하기 위해, 절연막 (2) 층을 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1) 위에 스크린 프린팅법으로 형성하는 단계 (단계 3);
- 4) 선택적으로 전극 물질 (3)이 금속층/난용성 금속층으로 이루어지는 경우, 금속층 위에 난용성 금속층을 형성하는 단계 (단계 4);
- 5) 계면과 내부 기준 용액이 담길 공간을 포함하는 보호막 층 (8)을 형성하는 단계 (단계 5);
- 6) 상기 보호막 층 (8) 내부의 영역에 내부 기준 용액 (5)을 넣는 단계 (단계 6);
- 7) 보호막 (6)을 형성하는 단계 (단계 7)로 이루어지는 제 1 항의 평면형 기준 전극의 제조방법.

#### 【청구항 9】

- 1) 기판 (4) 위에 전극 연결부 (1)를 형성하는 단계 (단계 1);
- 2) 기판 (4) 위에 전극 물질 (3)을 스크린 프린팅법 형성하는 단계 (단계 2);
- 3) 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분을 제외한 전극 연결부 (1)를 시료로부터 분리하기 위해, 절연막 (2) 층을 시료와 반응할 부분을 제외한 전극 물질 (3) 층 및 외부 전기적 측정 장치와 연결된 부분

을 제외한 전극 연결부 (1) 위에 스크린 프린팅법으로 형성하는 단계 (단계 3);

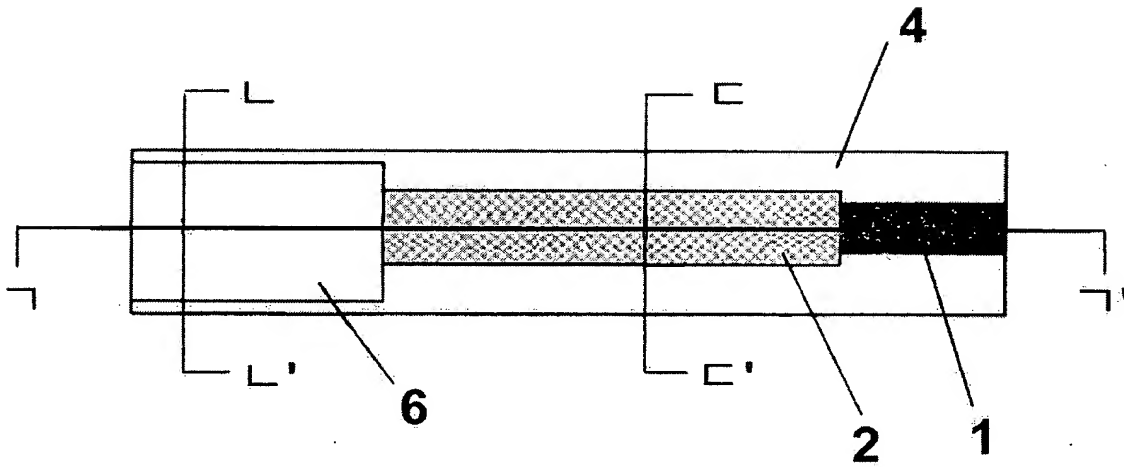
4) 선택적으로 전극 물질 (3)이 금속층/난용성 금속층으로 이루어지는 경우, 금속층 위에 난용성 금속층을 형성하는 단계 (단계 4);

5) 고농도의 전해질을 포함하는 수용성 고분자를 이용한 수화겔 층 (5)을 형성하는 단계 (단계 5); 및

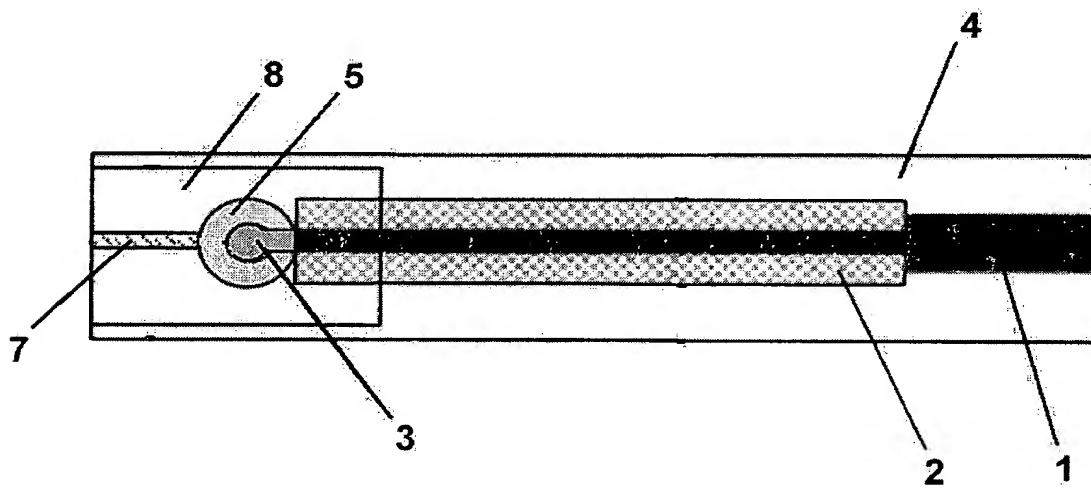
6) 상기 수화겔 층 (5) 위에 수화겔 층을 완전히 덮는 형태로 다공성 고분자를 이용한 다공성 고분자 보호막 (9)을 형성하는 단계 (단계 6)로 이루어지는 제 1 항의 기준 전극의 제조방법.

【도면】

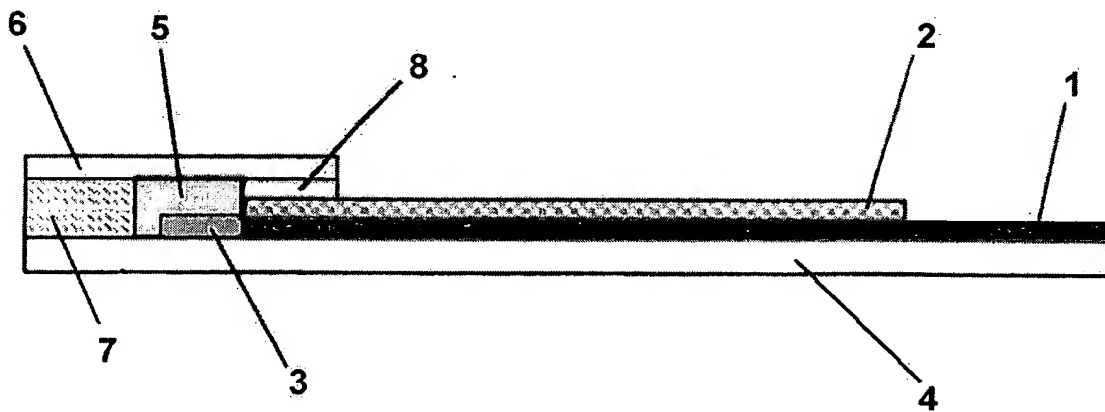
【도 1a】



【도 1b】

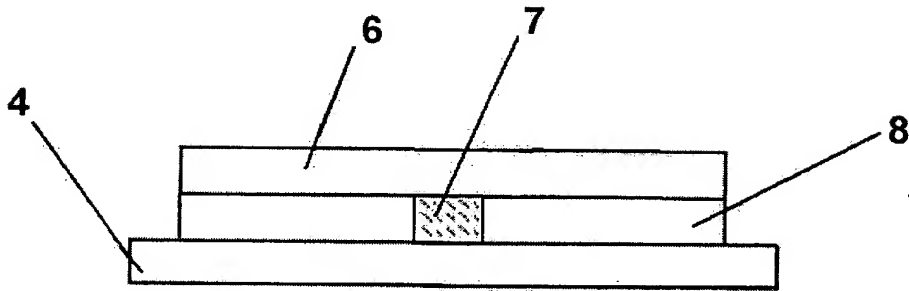


【도 1c】

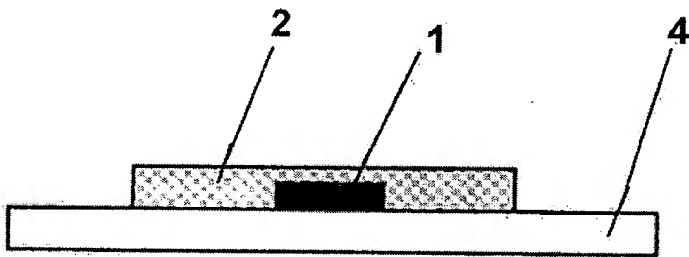




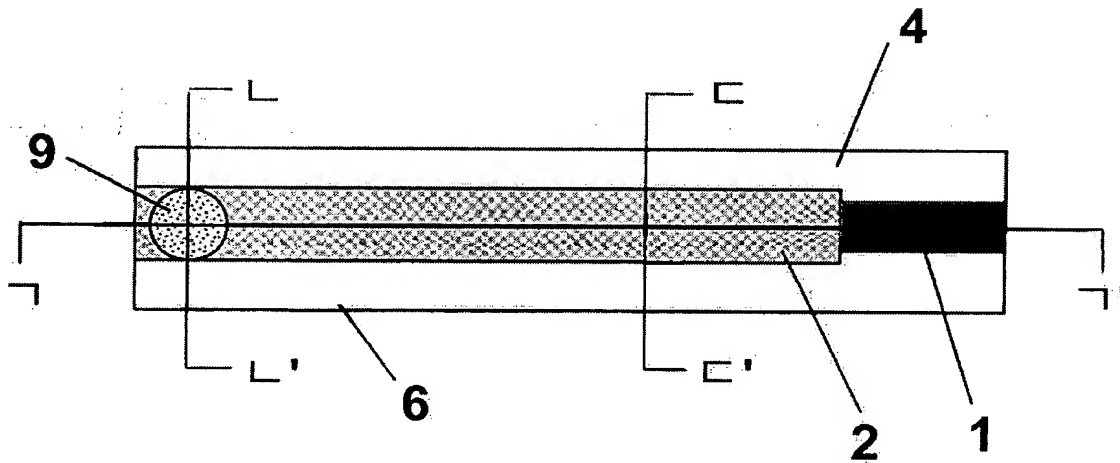
【도 1d】



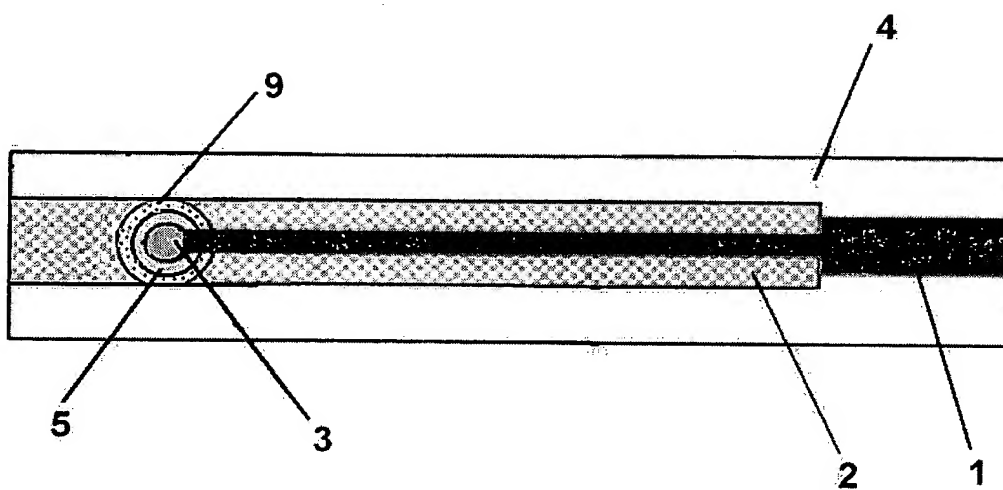
【도 1e】



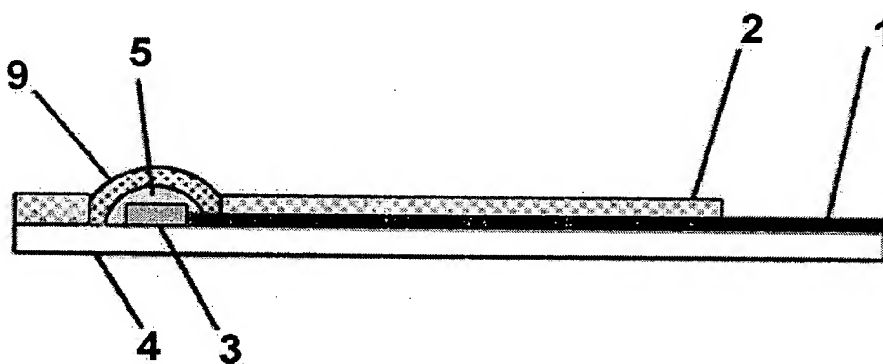
【도 2a】



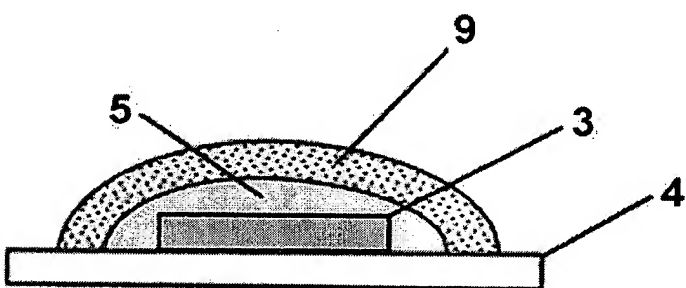
【도 2b】



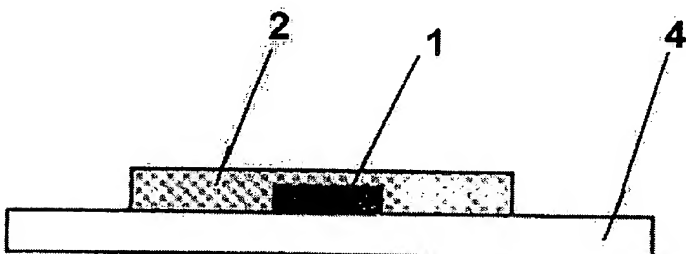
【도 2c】



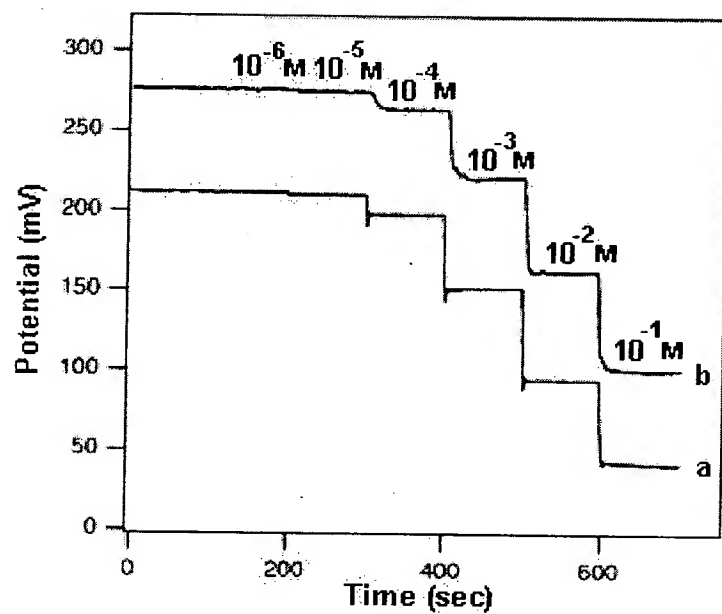
【도 2d】



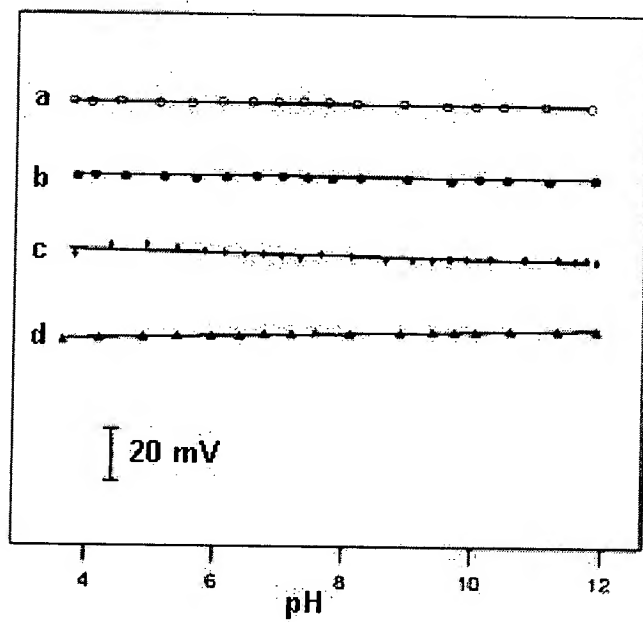
【도 2e】



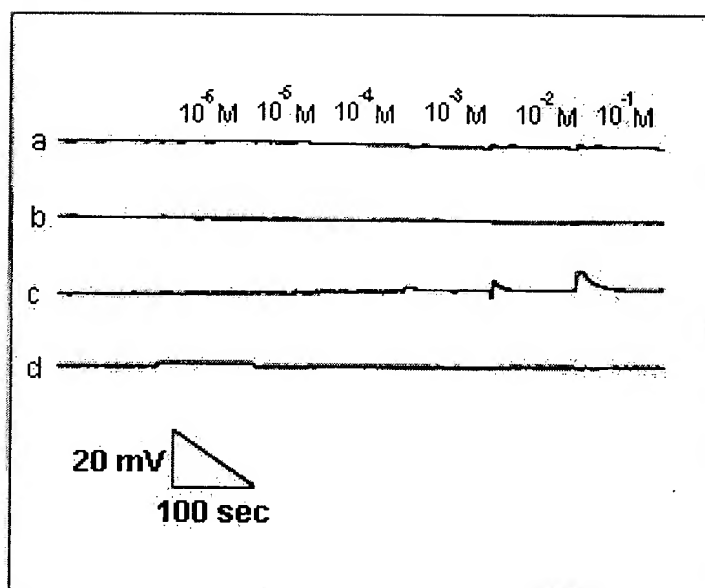
【도 3】



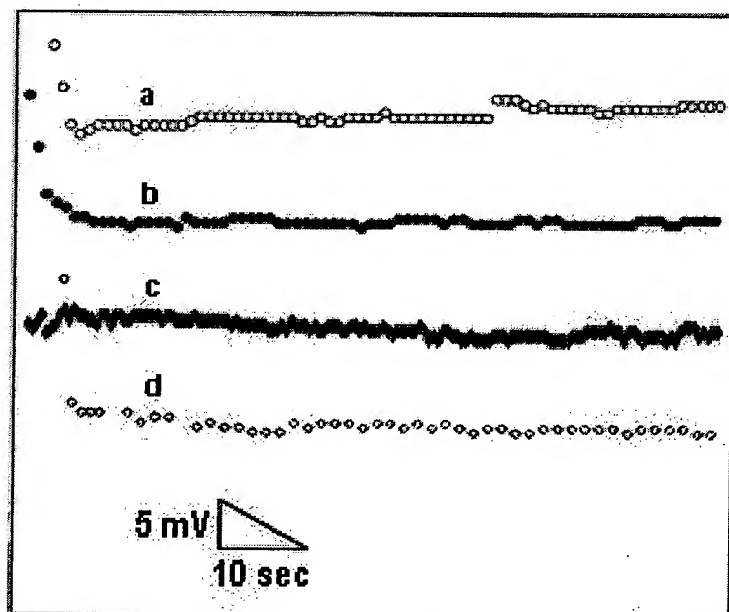
【도 4】



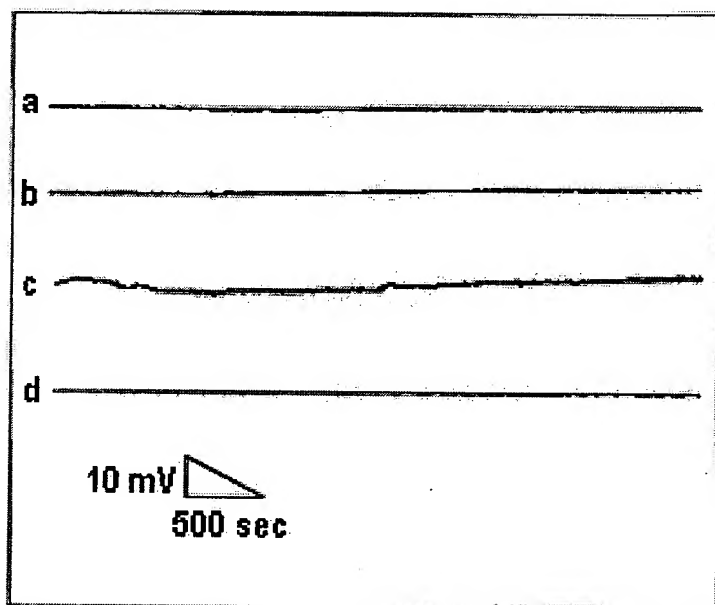
【도 5】



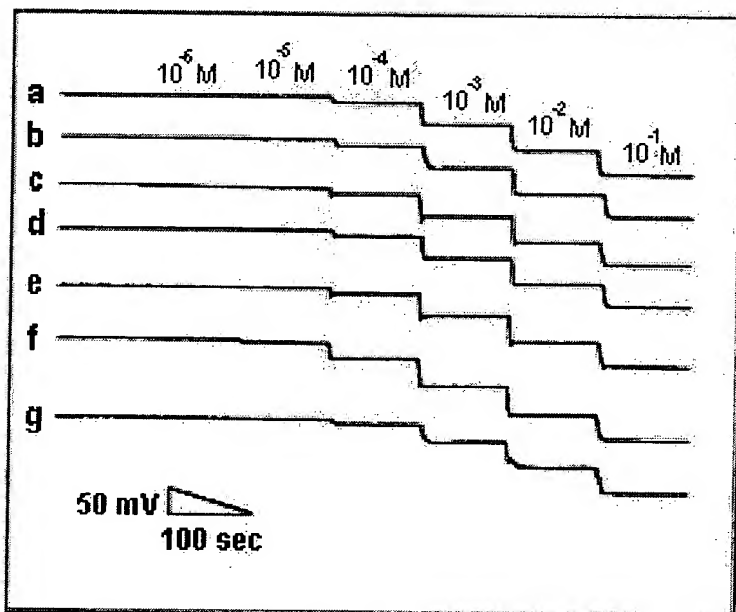
【도 6】



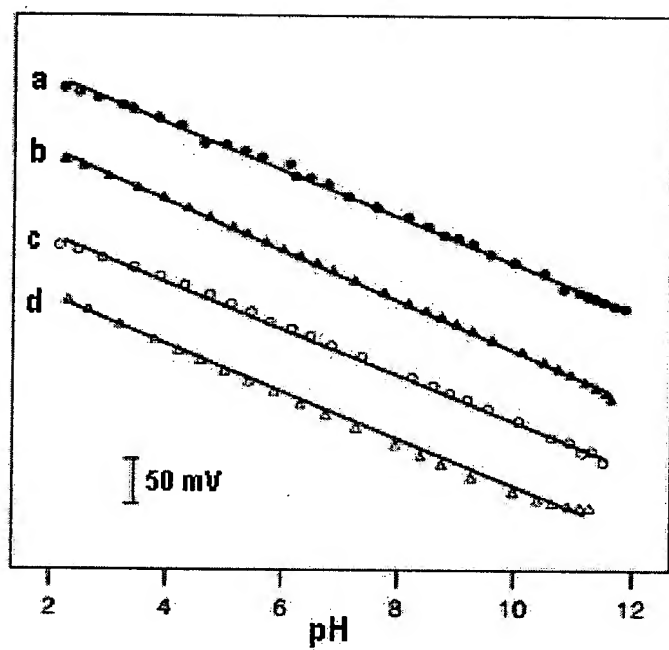
【도 7】



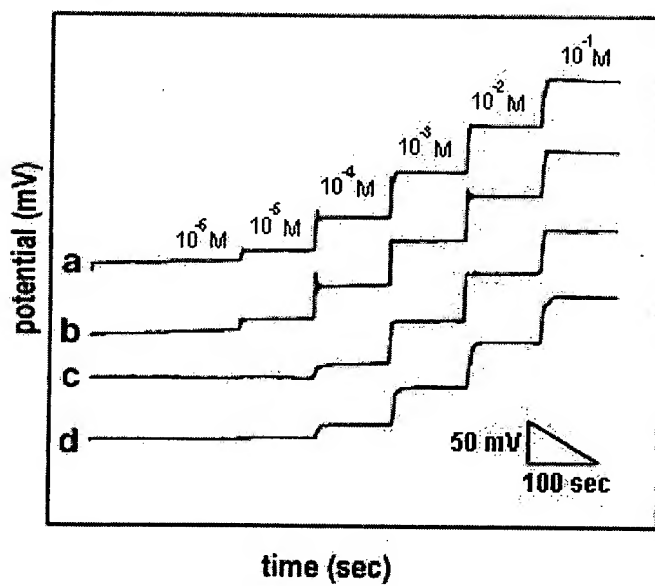
【도 8】



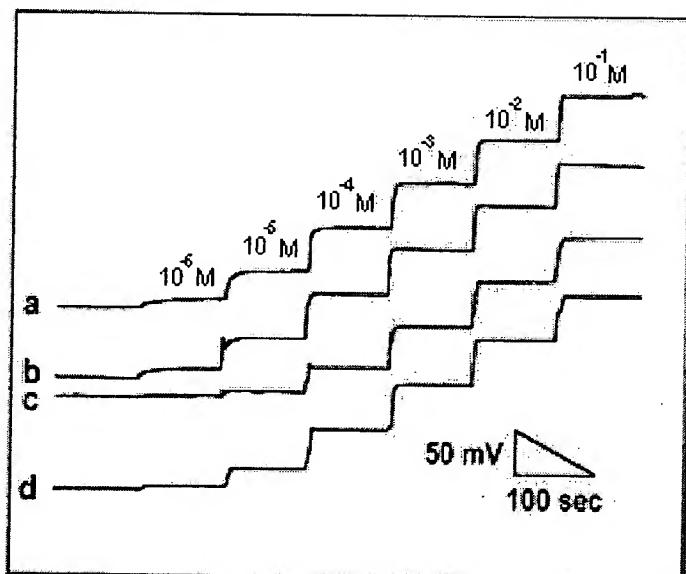
【도 9】



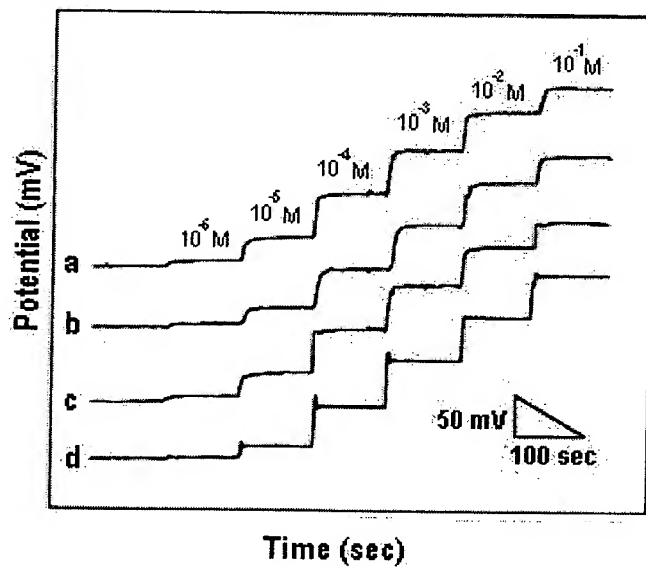
【도 10】



【도 11】



【도 12】



【도 13】

